

⑪ 特許公報(B2)

平4-14329

⑫ Int. Cl.

G 02 F 1/137
C 09 K 19/4

識別記号

庁内整理番号

8806-2K
6742-4H

⑬ 公告 平成4年(1992)3月12日

発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 液晶表示素子

⑮ 特 願 昭56-94086

⑯ 公 開 昭57-40229

⑰ 出 願 昭56(1981)6月19日

⑱ 昭57(1982)3月5日

優先権主張 ⑲ 1980年6月19日 ⑳ 西ドイツ(DE) ㉑ P3022818.3

⑳ 発 明 者	ルートヴィヒ・ボー ル	ドイツ連邦共和国6100ダルムシュタット・フランクフルテ ル・シュトラッセ250
㉑ 発 明 者	ルドルフ・アイデンシ ンク	ドイツ連邦共和国6100ダルムシュタット・フランクフルテ ル・シュトラッセ250
㉒ 発 明 者	フェルナンド・デル・ ピノ	ドイツ連邦共和国6100ダルムシュタット・フランクフルテ ル・シュトラッセ250
㉓ 発 明 者	ゲオルグ・ヴェーベル	ドイツ連邦共和国6100ダルムシュタット・フランクフルテ ル・シュトラッセ250
㉔ 出 願 人	メルク・パテント・ゲ ゼルシャフト・ミッ ト・ベシュレンクテ ル・ハフツング	ドイツ連邦共和国6100ダルムシュタット・フランクフルテ ル・シュトラッセ250
㉕ 代 理 人	弁理士 南 孝 夫	
審 査 官	上 田 忠	

1

2

⑳ 特許請求の範囲

1 液晶誘電体の層厚みと光学的異方性との積が210~600nmの数値を有することを特徴とする、ねじれネマチックセルに基づく液晶表示素子。

2 液晶誘電体の層厚みが3~10μであり、そして光学的異方性が0.05~0.12である、特許請求の範囲第1項に記載の液晶表示素子。

3 液晶誘電体がシクロヘキシルシクロヘキサン類、安息香酸のシクロヘキシル、ビスシクロヘキシルまたはシクロヘキシルフェニルエステル、シクロヘキサンカルボン酸のフェニル、シクロヘキシルフェニル、ビスシクロヘキシルまたはシクロヘキシルエステル、フェニルシクロヘキサン類、シクロヘキシルビスフェニル類、4,4'-ジシクロヘキシルビスフェニル類、シクロヘキシル安息香酸のフェニルまたはシクロヘキシルエステル、シクロヘキシルシクロヘキサンカルボン酸のフェニルまた

はシクロヘキシルエステル、フェニル-1,3-ジオキサン類またはシクロヘキシル-1,3-ジオキサン類および(または)フェニルビスシクロ(2.2)オクタン類からなる群から選ばれた1種又はそれ以上の液晶化合物を少なくとも50重量%含有する、特許請求の範囲第1項に記載の液晶表示素子。

発明の詳細な説明

本発明は干渉色を持たず、そしてコントラストの角度依存性が非常に小さい液晶表示素子に関する。

液晶表示素子に対しては、電場の影響下にその光学的性質、たとえば光透過、光散乱、複屈折、反射または色が著しく変化するというネマチックまたはネマチック-コレステリック液晶材料の性質が利用される。このような表示素子の作用は、たとえば動的散乱現象、整列相の変形またはねじ

れセルにおけるシャットーヘルフリツヒ効果に基づいている。

慣用の形式の液晶表示素子の中で、特にねじれネマチツクセルに基づく素子に近年特別の重要性が増している。これはこのような素子が小型バッテリーによつてさえも容易に利用できる比較的低いコントロール電圧で動作できることによる。さらにまた、これらの表示素子は耐えられないほど多数の駆動導線、入力導線および出力導線を用いることなく高い情報密度を提供できるマトリックス表示素子の形成に最も適することが従来から証明されていた。

しかしながら実際に使用に際してねじれネマチツクセルの場合に、特にマトリックス表示素子の形成の場合に、大きな難問題が依然として存在する。特に、観察角度に対する表示コントラストの著しい依存性が通常見出される。表示コントラストは、観察方向が液晶層の面に対し少なくともほぼ垂直であるかぎり良好である。しかしながら、表示素子を、たとえば観察角度が垂直から15~20度より以上偏るような横側から斜めにあるように見ると、表示コントラストは観察者が対面する偏光子の位置に依存して、最後に表示がもはや認知できなくなるまで、強く減少する。さらにまた、干渉色が多くの場合に生じる、すなわち黑白表示用の表示素子がさらに液晶誘電体に面する電極表面の層の不規則性に依存して、可視光の全スペクトルにわたる色の遊動が見えるようになる、虹色を示す。

偏光子間の液晶の挙動に関するMauguinによる研究(Bull.Soc.franc.Min., 34巻、1911年、71~117頁)から、液晶セルで液晶材料の層厚みと光学的異方性との積が使用光の波長より実質的に大である場合に少なくとも干渉現象の生起が防止できることが推断されていた。本明細書では、液晶材料の光学的異方性は屈折の超常態指数と屈折の常態指数との間の差違と定義する。実際に、層厚みと光学的異方性との積が1400nmより小さくなつてはいけなことが経験的に受け入れられている。既知のエレクトロニクス製造業者の製品規格はこの積について2000nmより大きい値を指示している。しかしながら、液晶誘電体の層厚さを増すことによりこの数値を上げると、液晶材料のスイッチング時間が層厚さの二乗で増大するとい

う事実により制限される。現在では通常10~12μmの層厚みが用いられるから、液晶誘電体は少なくとも0.14、好ましくは0.18より大きい光学的異方性を有することが要求される。

この方法で、干渉色の発生による難点はねじれネマチツクセルの形成および使用においてほとんど解消されるが、これによつてはコントラストの強い角度依存性はほとんど改善されない。さらにまた、層厚みの減少が干渉色による妨害を生起させるという事実が、たとえばテレビジョンスクリーンとしての用途に必要とされる一層迅速にスイッチングする液晶表示素子のこの方法での開発を阻止する。

本発明の目的は、表示コントラストが観察角度に対してできるだけ低い依存性を有し、そしてその見え方が干渉色の生起により悪い作用を受けない液晶表示素子を提供することにある。

ここに、驚くべきことに、干渉色のない、ねじれネマチツクセルに基づく液晶表示素子が、その液晶誘電体の層厚みと光学的異方性との積が150~600nm、特に200~500nmの数値を有する場合に得られることが見出された。さらにまた、これらの表示素子の表示コントラストは従来認められていた知見に反して、広い範囲内にわたつて観察角度にほとんど依存しない、すなわちその再生情報を有するこれらの表示素子はほとんど全方向から同様に容易にほとんど常時、読むことができる。

従つて、本発明はその液晶誘電体の層厚みと光学的異方性との積が210~600nmの数値を有することを特徴とするねじれネマチツクセルに基づく液晶表示素子に関する。

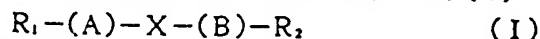
偏光子、電極基板および電極を含み、電極の表面がそこに隣接する特定の液晶材料の優先配向が多くの場合にもう1つの電極から90°で相互にねじれているように処理されている本発明による液晶表示素子の組立てはこの種の表示素子に慣用の構成に相応する。本明細書で慣用の構成の用語は広い意味を有し、また文献から既知のねじれネマチツクセルの全ての変更および修正を包含し、また特にマトリックス表示素子および西ドイツ国公開特許出願第2748738号(特開昭54-72069)公報に従う表示素子(これはマグネットをさらに包含する)を包含するものとする。しかしながら、本

発明による表示素子と従来慣用のねじれネマチックセルに基づく表示素子との基本的差違は液晶層の厚さにある。慣用の表示素子の層厚さが 8μ より小でなく好ましくは少なくとも 10μ であり、一般に $12\sim 20\mu$ であるのに対し、本発明による表示素子における層厚みは多くて 10μ 、好ましくは $5\sim 8\mu$ である。これは電極およびスペーサー部品の製造耐性から可能であるかぎり、僅か 3μ の液晶層厚みを有する本発明による表示素子の製造がまた可能である。 $5\sim 8\mu$ 、特に現在工業的用途に好適である $6\sim 7\mu$ の範囲内の層厚みを有するセルと同様に、液晶誘電体の光学的異方性がこれと層厚みとの積が $150\sim 600\text{nm}$ 、好ましくは $200\sim 500\text{nm}$ の範囲内の数値を有するに十分に大きい場合に、これらは予期されない程小さいコントラストの角度依存性を示しそして干渉色を有しない。

本発明によるこのような表示素子で最適の性質はこの積が 400nm 付近、すなわち $350\sim 450\text{nm}$ の範囲内の数値を有する場合に見られる。

$0.05\sim 0.12$ 、好ましくは $0.05\sim 0.10$ の範囲内の光学的異方性値を有する液晶誘電体を本発明による表示素子に使用する。たとえば僅かに 3μ 厚さのような液晶層を有する極めて薄いセルの場合に、本発明による干渉色を持たないという効果は 0.12 より大きい光学的異方性を有する液晶誘電体を用いても得られる。しかしながら、この種の系はこのように薄いセルを大規模に製造することが工業的に困難であることに加えて、その表示コントラストの角度依存性が、液晶誘電体の光学的異方性値が 0.12 またはそれ以下である系に比較して大きいことから、好ましくない。

0.12 以下、好ましくは $0.05\sim 0.10$ の範囲内の光学的異方性 Δn を有する液晶誘電体は慣用の液晶基材から製造できる。この種の多くの材料が文献から既知である。本発明による表示素子に用いる誘電体が液晶メゾフェーズを形成する式 (I)

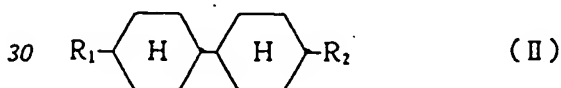


の化合物の少なくとも1種を少なくとも50重量%含有すると有利である。この式 (I) において、基AおよびBは液晶基材に一般に慣用である環または環系を表わす。本発明によれば、これらの基の少なくとも1つは非芳香族または部分的にだけ芳香族性の環式構成員子好ましくはトランス-1, 4-ジ置換シクロヘキサン環である。

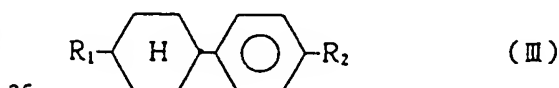
この目的に使用できるその他の構造の構成員子は1, 4-ジ置換ジシクロ〔2.2.2〕オクタン環、トランス-2, 5-ジ置換1, 3-ジオキサシラン環、2, 6-ジ置換1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタリン系または4-(トランス-4-アルキルシクロヘキシル)-フェニル環である。同じ構造の構成員子が基AおよびBのもう1方に存在することもできるが、さらにまた電子光学用途に液晶物質として慣用される、特に別の位置に1個以上のフッ素原子をまたさらに含有できる1, 4-ジ置換ベンゼン環、4, 4-ジ置換ビフェニル系、2, 6-ジ置換ナフタリン系、2, 5-ジ置換ピリミジン環または3, 6-ジ置換s-テトラジン環のようなホモ芳香族性またはヘテロ芳香族性構造の構成員子を使用することもできる。基Xはカルボキシル基または直接C-C単結合を表わすと好ましい。さらにまた、たとえばチオエステル基、メチレンオキシ基、メチレンチオ基またはエチレン基を表わすこともできる。式 (I) の化合物中の側枝基 R_1 および R_2 は12個までのC原子を有するアルキル、アルコキシまたはアルカノイルオキシ基である。1方の側枝基はまたシアノ、ニトロ、ハロゲンまたはトリフルオロメチルであることもできる。

本発明により使用される低い光学的異方性を有する液晶誘電体の好ましい成分は次の成分である。

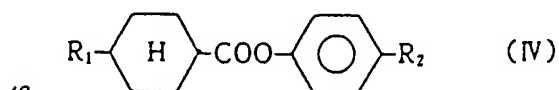
式IIのシクロヘキシルシクロヘキサン、



式IIIのフェニルシクロヘキサン、

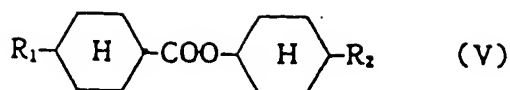


式IVのシクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル、

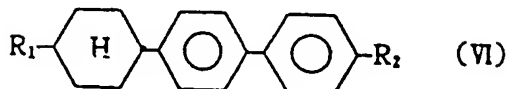


式Vのシクロヘキサンカルボン酸シクロヘキシルエステル、

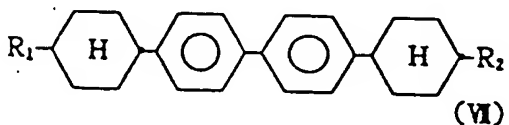
7



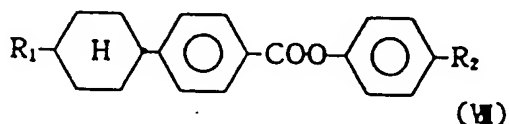
式VIのビフェニルシクロヘキサン、



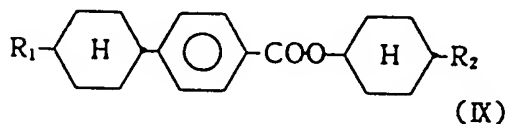
式VIIの4, 4'-ジシクロヘキシルビフェニル、



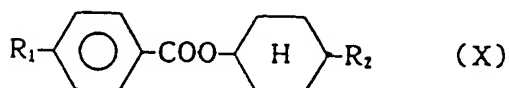
式VIIIのシクロヘキシル安息香酸フェニルエステル、



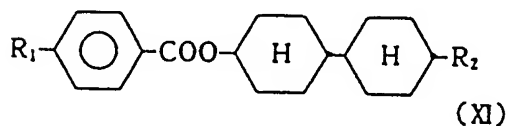
式IXのシクロヘキシル安息香酸シクロヘキシルエステル、



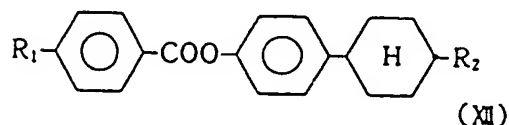
式Xの安息香酸シクロヘキシルエステル、



式XIの安息香酸ビスシクロヘキシルエステル、

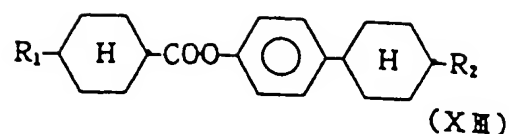


式XIIの安息香酸シクロヘキシルフェニルエステル、

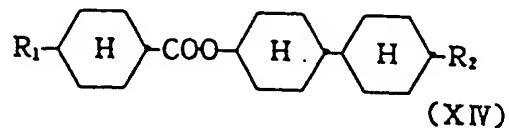


式XIIIのシクロヘキサンカルボン酸シクロヘキシルフェニルエステル、

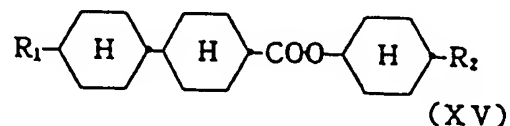
8



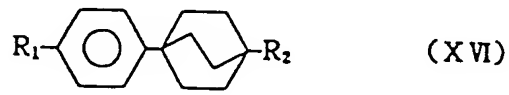
5 式XIVのシクロヘキサンカルボン酸ビスシクロヘキシルエステル、



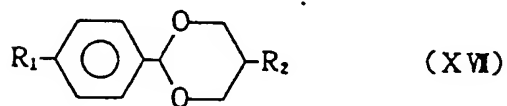
10 式XVのシクロヘキシルシクロヘキサンカルボン酸シクロヘキシルエステル、



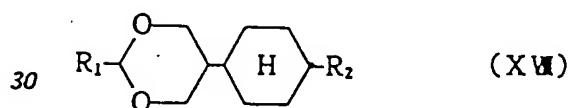
15 式XVIのフェニルビスシクロ[2.2.2]オクタン、



20 式XVIIのフェニル-1, 3-ジオキサン、

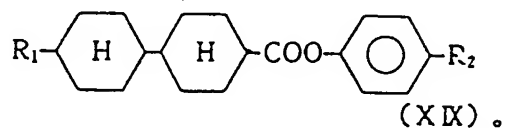


25 式XVIIIのシクロヘキシル-1, 3-ジオキサン、



および

式XIXのシクロヘキシルシクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル、



式(II)~(XIX)の化合物において、側枝基

40 R_1 および R_2 は式(I)について前記した意味を有する。ここでシクロヘキサン環または1, 3-ジオキサン環に結合した側枝基は12個まで、特に8個までのC原子を有するアルキルまたはアルカノイルオキシ基が好ましく、或る場合にはシアノ

基も好ましい。

本発明による表示素子用の液晶誘電体は式 (I)、好ましくは式 (II) ~ (XIX) の化合物の 1 種以上を少なくとも 50 重量% を含有する。一般に、この種の誘電体はこれらの化合物の 2 種以上を含有する混合物である。このような混合物はさらに別の成分と一緒にの混合物でもよく、その組成はその光学的異方性が 0.12 の値を超えないかぎり広い限度内で変えることができる。本発明による液晶表示素子用に好適な誘電体は式 (II) ~ (XIX) の化合物の少なくとも 1 種を少なくとも 60 ~ 85 重量% 含有する。誘電体はまたこれらの群からの液晶基材だけで構成されていてもよい。しかしながら、この種の誘電体はさらに、その光学的異方性が 0.12 以上に増大しないかぎり、慣用量の染料またはドーピング物質を含有できる。

以下に本発明を第 1 図 ~ 第 5 図を引用して説明する。

第 1 図は観察 (又は視覚) 角度 θ および ϕ を定義する目的の、液晶セルの説明図である。

第 2 図は 9μ の層厚みおよび $\Delta n = 0.18$ ($d \times \Delta n = 1720\text{nm}$) の光学的異方性を有する慣用のねじれネマチックセルの 2 種の異なる観察角度 θ からの動作電圧に対する吸収の角度依存性を示している。垂直方向 ($\theta = 0^\circ$; $\phi = 0^\circ$) から見た場合に、吸収は約 3.7V の動作電圧で最大値の 90% に達し、次いで電圧の増加に従い、ゆつくりとしかし様に最大吸収値の限界値まで達する傾向があり、吸収は $\theta = 40^\circ$ および $\phi = 0^\circ$ の角度で見る場合に約 2.7V の電圧で約 95% の最大値に達する。僅かにだけ増大した電圧で、吸収は急勾配になり、正常動作に十分である 90% の値に約 6V の電圧でだけ再び達する。その他の観察角度に係る特徴 (図示されていない) は吸収の初期最大値が異なる動作電圧にある以外は質的に同様の経過を示す。当該技術の現状に従うこのような液晶表示素子の場合に、角度に依存して、少なくとも 90% の吸収が 6V の動作電圧でだけ達成される。この数値は実用上の多くのタイプに対してはあまりにも高すぎる。このタイプの表示素子は電源として電池を用いて動作させるから、追加のエネルギーを消費する高価な電圧増幅回路が必要になる。

第 3 図は当該技術の現況に従う同じ液晶セルの葉状グラフであり、 $\theta = 40^\circ$ の一定の観察角度に

おける吸収値を観察角度 ϕ の函数としてグラフに書いたものである。ここで、動作電圧はしきい電圧の 2 倍、すなわち約 4.5V の一定値に保持する。これらの条件下に、少なくとも 90% の吸収が約 $38^\circ \sim 52^\circ$ の角度 ϕ 範囲でだけ達成され、そして少なくとも 60% の吸収が $\phi = 5^\circ \sim 90^\circ$ 、すなわち約 85° の範囲にわたってだけ達成される。

第 4 図は本発明による 6.5μ の層厚みおよび $\Delta n = 0.06$ の誘電体の光学的異方性を有する ($d \times \Delta n = 390\text{nm}$) 液晶セルの場合の動作電圧に対する吸収の角度依存性を示している。垂直方向で見る場合に、特性は第 2 図による慣用の表示素子の場合に相応する; 90% の吸収が同様に 3.7V の動作電圧で達成される。40° の視覚角度 θ の場合に、90% の吸収がまた 2.7V で達成される。しかしながら、電圧が増加した場合でも吸収は少し上昇するだけであり、再び少し落ちるが、90% より少くはならない。その他の観察角度 θ についての特性は同様の様相を示す。観察角度からほとんど独立している少なくとも 90% の吸収が本発明による液晶表示素子により 3.7V の動作電圧ですでに達成される。

第 5 図は本発明による 9μ の層厚みおよび $\Delta n = 0.06$ の誘電体の光学的異方性を有する ($d \times \Delta n = 540\text{nm}$) 液晶セルの葉状グラフである。このグラフでは、吸収値が $\theta = 40^\circ$ の一定の観察角度およびしきい電圧の 2 倍の一定の動作電圧における観察角度 ϕ の函数としてまたグラフに書かれている。ここで、少なくとも 90% の吸収が約 $31^\circ \sim 58^\circ$ (270°) ~ $+172^\circ$ で、すなわち約 262° の範囲にわたって、80% 以上である。これは慣用の構成素子の液晶セルの範囲の 3 倍以上である。

次例は本発明による表示素子で使用する低い光学的異方性を有する液晶誘電体に関する。

例 1

4-(トランス-4-n-プロピルシクロヘキシル)-ベンゼニトリル 25%、

4-(トランス-4-n-プロピルシクロヘキシル)-フェネトール 18%、

トランス-トランス-4-n-ブチルシクロヘキシル-シクロヘキサ-4'-カルボニトリル 20%、

トランス-トランス-4-エチルシクロヘキシ

ル-シクロヘキサン-4'-カルボニトリル20%、
トランス-4-n-ペンチルシクロヘキサンカル
ボン酸4-(トランス-4-n-プロピルシク
ロヘキシル)-フェニルエステル10%、および

トランス-トランス-4-n-プロピルシク
ロヘキシルシクロヘキサン-4'-カルボン酸トラン
ス-4-n-プロピルシクロヘキシルエステル7
%

からなる液晶誘電体は-7℃の融点、+60°の透明
点、20℃で 26×10^{-3} Pasの粘度、 $\Delta\epsilon = +6.03$ の誘
電異方性および $\Delta n = 0.08$ の光学的異方性を有す
る。ねじれネマチックセルに 6.5μ の層厚みで使用
すると、20℃で測定したしきい電圧は1.85Vであ
る。このしきい電圧の温度依存性は $9.5\text{mV}/^\circ\text{C}$ で
ある。従つてこの誘電体は時分割駆動する、本発
明による液晶誘電体に極めて適している。

例 2

トランス-トランス-4-エチルシクロヘキシ
ル-シクロヘキサン-4'-カルボニトリル29%、

トランス-トランス-4-n-ブチルシクロヘ
キシル-シクロヘキサン-4'-カルボニトリル29
%、

4-(トランス-4-n-プロピルシクロヘキ
シル)-フェネオール28%、

トランス-トランス-4-n-プロピルシクロヘ

キシル-シクロヘキサン-4'-カルボン酸トラン
ス-4-n-プロピルシクロヘキシルエステル9
%、および

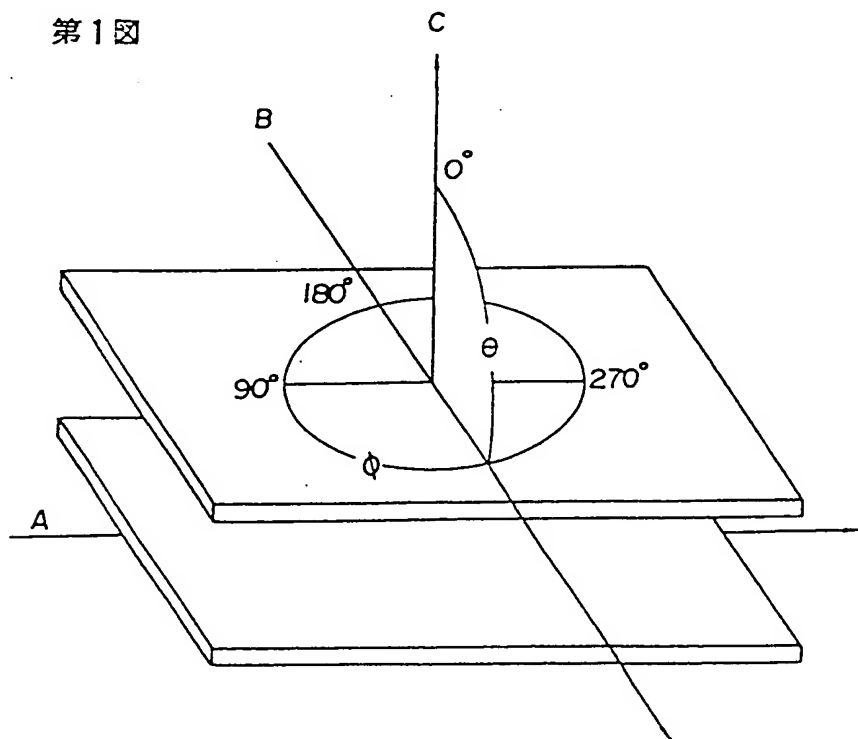
4-(トランス-4-n-ペンチルシクロヘキ
シル)-4'-n-プロピルシクロヘキシル)-ピフ
エニル5%

からなる液晶誘電体は-6℃~+63℃の温度範囲
内のネマチックメゾフェース、20℃で 28×10^{-3}
Pasの粘度、 $\Delta\epsilon = +3.55$ の誘電異方性および Δn
=0.07の光学的異方性を有する。20℃で測定した
しきい電圧は2.16Vであり、そしてしきい電圧の
温度依存性は $13.5\text{mV}/^\circ\text{C}$ である。この誘電体は
時分割駆動する、本発明による液晶表示素子に良
く適している。

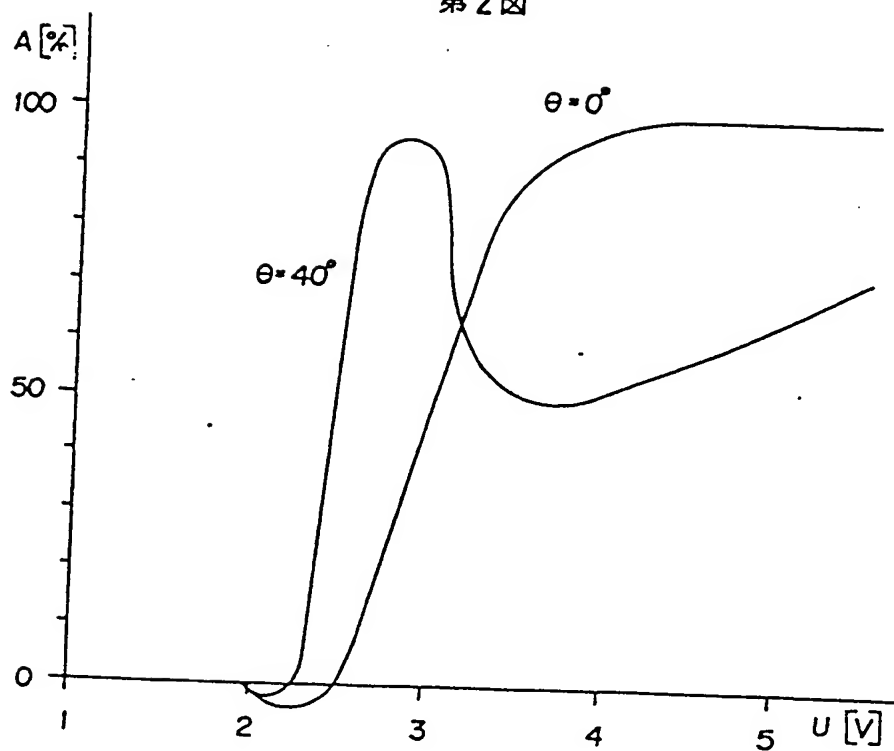
図面の簡単な説明

第1図は液晶セルを、その観察角度を定義する
目的で描いた図解図であつて、Aは観察者の視線
を、Bは偏光子をそしてCは垂直方向を表わす。
第2図および第4図は従来慣用の液晶表示素子お
よび本発明による表示素子のねじれネマチックセ
ルの観察角度に対する吸収の角度依存性をそれぞ
れ示すグラフである。第3図および第5図は従来
慣用の液晶表示素子および本発明による表示素子
の一定の観察角度における吸収を観察角度の函数
としてそれぞれ示した葉状グラフである。

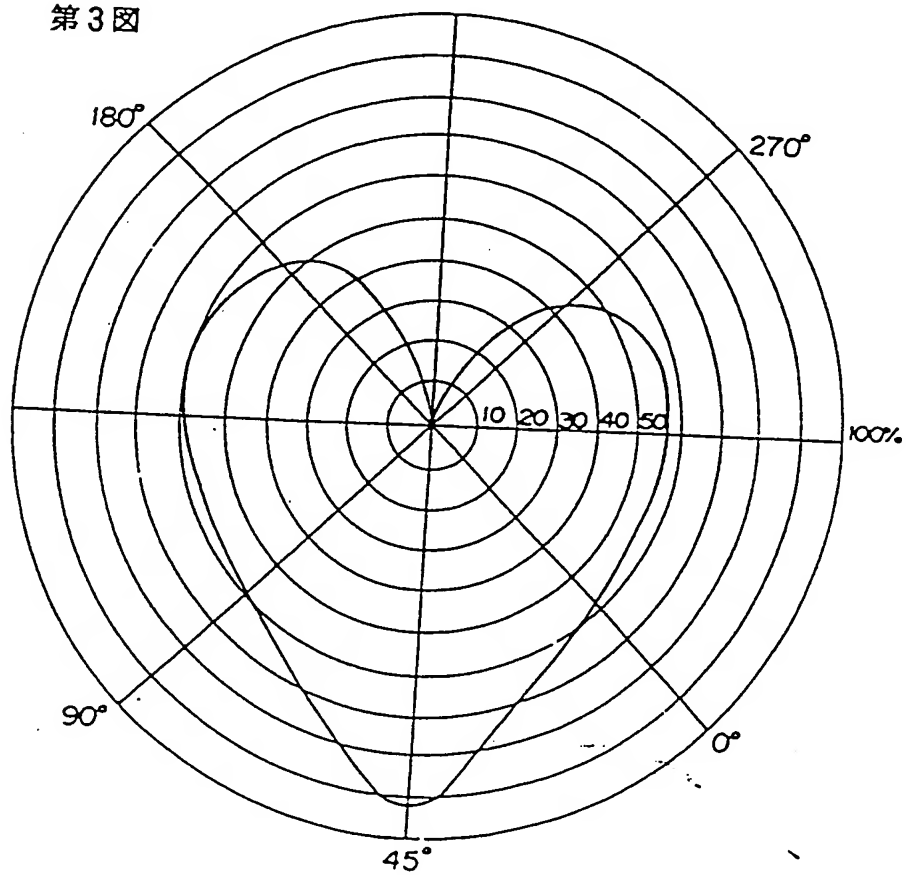
第1図



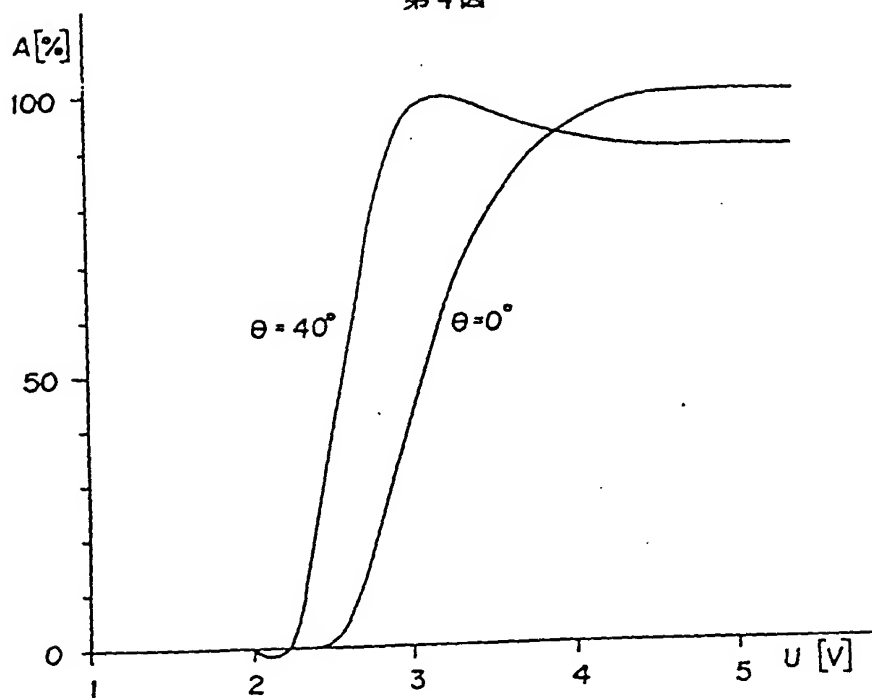
第2図



第3図



第4図



第5図

